

# 電気化学的手法による高温・長時間使用ボイラ過熱器管(SUS316H鋼)の非破壊劣化評価技術に関する研究

著者	斎藤 喜久
号	1313
発行年	1992
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10120">http://hdl.handle.net/10097/10120</a>

氏 名	斎 藤 喜 久
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 4 年 10 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 36 年 3 月 法政大学工学部機械工学科卒業
学 位 論 文 題 目	電気化学的手法による高温・長時間使用ボイラ過熱器管 (SUS316H 鋼) の非破壊劣化評価技術に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 高橋 秀明      東北大学教授 庄子 哲雄 東北大学教授 阿部 博之      東北大学教授 杉本 克久

## 論 文 内 容 要 旨

### 1. 研究の背景

今日、電気エネルギーは日常生活に不可欠であり不測のトラブルによる供給支障は社会的な混乱を招くため電力設備は不断の保守管理が要求される。国内の発電設備の60%を火力発電が占めており、その内の80%以上が設計上の耐用期限である10万時間を超過して運用されている。これらの経年火力プラントは負荷調整電源として運用されており、高温部材の経年的劣化と熱疲労とが重畳した機械的損傷をもたらし、不測の電力供給支障に至ることが懸念されている。このような経年火力発電プラント部材の信頼性を確保し、寿命延伸による設備の有効活用を図るため、余寿命評価技術に不可欠な非破壊劣化評価技術の開発とその実用化が国際的に重要な課題となっている。

### 2. 従来法の問題点

耐熱鋼材の経年的材質劣化を評価する方法としては、粒界の粗大析出相やキャビティ分布をレプリカ法など

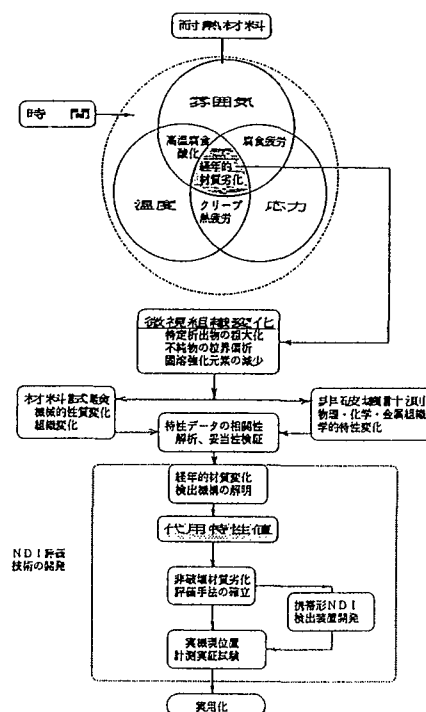


図1 電気化学的評価手法の開発の概念

を用いて計測しクリープ歪み速度などとの相関から残存寿命を予測する手法も提案されている。これら組織変化はクリープ損傷の前駆的過程を表わすものであるが、その評価は評価者の経験的・主観的な判断に委ねられる場合が多く、普遍性、特性値の時間的連続性および定量性に難点があった。このことから理想的な非破壊評価手法は、検出原理が材質劣化にともなう損傷の特徴的な現象を損傷初期から末期まで連続的に適確に捕らえ、かつ計測量の物理的意味が明確に説明されていることが不可欠である。

### 3. 研究の目的

耐熱鋼材の経年的材質劣化を非破壊的に計測・評価する目的で電気化学的手法を採用しその有効性を実証するため電気化学的特性値と機械的性質変化との相関、in-situ 観察法による劣化検出機構の解明、および実機での現位置計測試験を行い新しい評価手法を提案するものである。

### 4. 研究の方法と結果

図1は研究方法の概念を示すフローチャート、表1～4に供試材の履歴、組成および機械的性質例を示した。

#### (1) 損傷モデルによる経年的材質劣化の寿命に及ぼす影響因子の解析（第2章）

経年的材質劣化が部材強度に及ぼす影響を明らかにするため、実機過熱器管の使用条件と経年劣化要因を加味した2つの損傷モデル（図2）を想定した。

モデルⅠは長時間使用に伴うクリープ強度の変化と高温腐食による管肉厚の減少とが重畳して作用する場合であり作用応力、腐食速度、クリープ特性変化などの諸因子が管寿命に及ぼす影響をMiner則に基づいて検討した。モデル

表1 SUS316H 供試材

採取位置 記号	名称	運転時間 (hrs)	管寸法 (mm)	設計管壁 温度 (K)
B 1	M1-8	80,000	57x7.6	823
B 2	N4-2a-9	90,000	45x5.9	876
B 3	A2-2a-8	80,000	50.7x5.5	853
B 4	N4-1a-3	35,000	45x5.9	(893)
B 5	N4-2a-8	83,000	45x5.9	876
B 6	H3-1a-10	100,600	45x5.9	876

( ) : 管外表面の高温腐食機構解析からの推定値

表2 SUS316H 人工時効材の熱処理条件

記号	A0	A1	A2	A3	A4	A5
時効時間(hrs)	0	38	125	407	1,322	4,347
時効温度(K)	—	973	973	973	973	973
L.H.P.	—	21.0	21.5	22.0	22.5	23.0

表3 SUS316H 新材の化学組成

	(wt%)						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.08	0.45	1.50	0.025	0.008	12.90	16.55	2.14

表4 SUS316H 新材の機械的性質

測定項目 (単位)	$\sigma_{ys}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	E.L. (%)
測定値	294	559	83

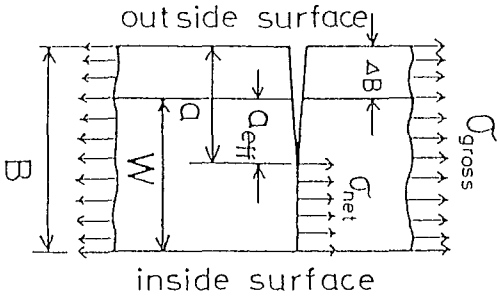


図2 損傷モデル

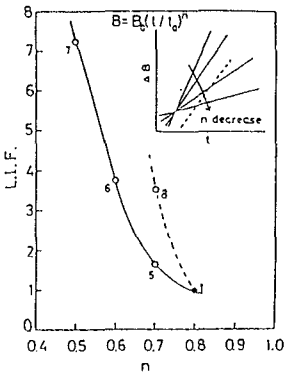


図3 腐食指数 n の改善による L.I.F. の向上

Ⅱは同じ条件で管外表面にクリープき裂が生ずる場合を想定して、腐食環境下における破壊力学的特性の変化を検討した。その結果、モデルⅠでは管材の耐蝕性の向上は管寿命（図3に寿命改善率：L.I.F.で表示）を数倍にすることが可能であるが、クリープ特性を改善してもL.I.F.には数10%しか寄与しない。むしろ経年的材質劣化（図4）は寿命の著しい低下をもたらす。モデルⅡでは実機材のCT試験片から得られたクリープき裂進展速度の実測値を用いた場合、管外表面下に1～2mmのき裂を想定しても考え得るK値は10～20  $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-3/2}$ であり、クリープき裂の進展は殆ど考えられない。本モデルでは減肉によってクリープき裂は消失してしまい、管外表面からのき裂の伝播は生じにくいことを明らかにした。

## (2) 実機材の機械的性質変化の計測（第3章）

次に、経年的材質劣化の実態を明らかにするため、実際の火力発電用ボイラーの二次過熱器（以降、実機と略記）で使用された履歴の異なる数種のSUS316HTB使用済材（実機材と言う）および同規格の未使用材（新材と言う）をラーソンミラー指数（LMPと略記）にもとづいて実験室で加熱時効処理したもの（時効材と言う）を用いてクリープ破断試験、シャルピー衝撃試験、硬さ測定、金属組織観察および破面観察を行った。その結果、衝撃値は図5に示すように使用履歴に依存して室温以下の試験温度で急激に低下する。また、クリープ破断時間も図6のように短くなる。

このようなSUS316Hの経年的劣化は組織観察に基づけば、長時間加熱により粒界に炭化物が析出して粗大化し、金属間化合物を誘起する時効析出過程であると推論された。

また経年的材質劣化は時効パラメータで整理できるが管壁温度の正確な見積りが重要であることを示唆した。

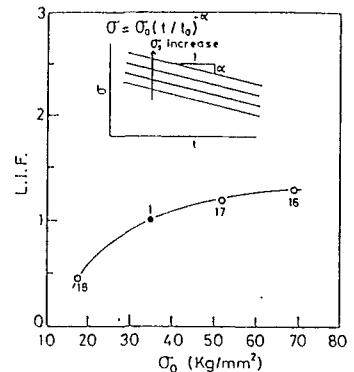


図4 クリープ曲線の $\alpha$ とL.I.F.の相関

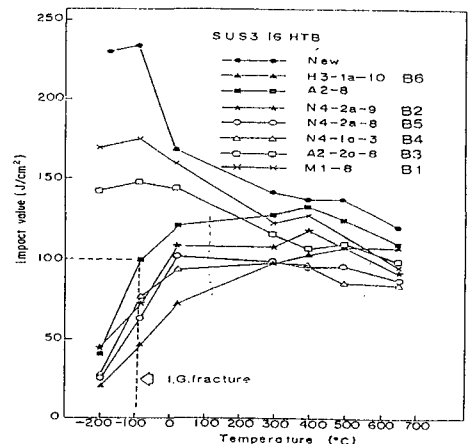


図5 実機材のシャルピー衝撃試験

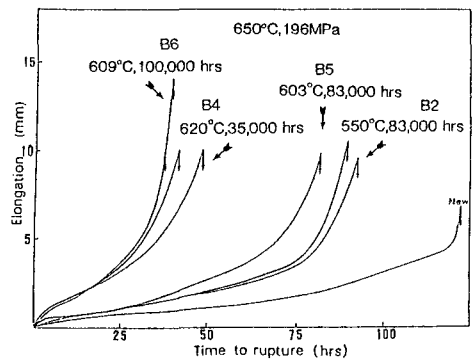


図6 実機管材のクリープ破断時間の比較

### (3) 電気化学的手法の経年的材質劣化検出への適用可能性の検討 (第4章)

本研究ではこの粒界析出を in-situ 状態で迅速かつ定量的に検出する非破壊的評価手法を開発する目的で電気化学的計測法を採用した。電解液は  $\sigma$  相の検出試薬として知られている 10M・KOH 溶液を 1/10 に希釈した 1 M・KOH 溶液を採用した。電気化学的特性値としては KOH 電解液で分極するとき 150~300mV 付近に現れる極大電流密度  $I_p$  (図7) を採用した。この特性値  $I_p$  とクリープ劣化度  $\Phi_{CRBEP} = \{1 - (t_a/t_r)\}$  および衝撃値の低下度  $\Phi_{CV} = \{1 - (C_{va}/C_{vr})\}$  とはよい相関が認められ (図8) 本特性値が非破壊的材質劣化評価に有効であることを示唆した。

また、経年的な金属組織変化に伴う析出相の形態・分布と  $I_p$  との相関性を調べるため非水溶媒溶液エッチング法を用いて SEM 観察と XMA 分析を行った。

その結果、本材の主要構成元素である Cr, Mo, と Fe の比すなわち Cr/Fe, Mo/Fe の変化と  $I_p$  および LMP との間にはそれぞれ相関があることを図9に示した。すなわち、経年的な析出過程は  $M_{23}C_6$  の析出に始まり、その量は LMP : 22付近では飽和に達し、それ以降は粒界に Mo 富化した金属間化合物と  $M_{23}C_6$  とが連鎖状に連なった多孔質薄膜構造 (図10) を呈するようになる。

さらに長時間側の LMP : 23ではそれが粒内にデントライト状の針状析出相として析出する。したがって、 $I_p$  はこれら析出相の変化過程とその分布量を反映しているのもであると推論された。

### (4) 電気化学的手法による経年劣化検出機構の解明と組織パラメータの導入 (第5章)

電気化学的特性は計測条件に敏感であるため最適な計測条件を実験的に明らかにした。電解液は 1 M・KOH (液温 : 20°C), 試料表面は  $0.05 \mu m$  のアルミナ研磨仕上とし、最適な電位掃引速度を実験的に変化させて  $I_p$  の感度、分離性、計測の迅速性の諸点で比較した。その結果、電位掃引速

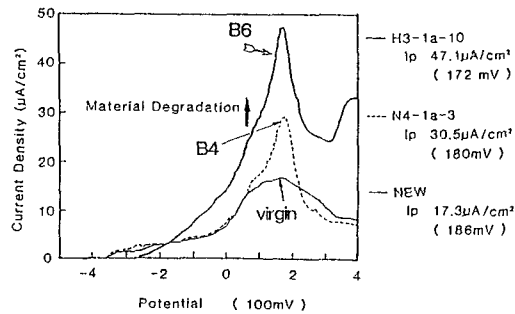


図7 分極計測における極大電流密度  $I_p$  (実機材)

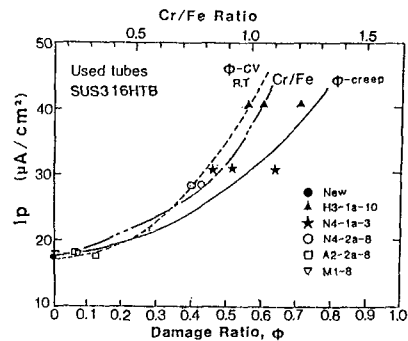


図8  $I_p$  と各種劣化度の相関

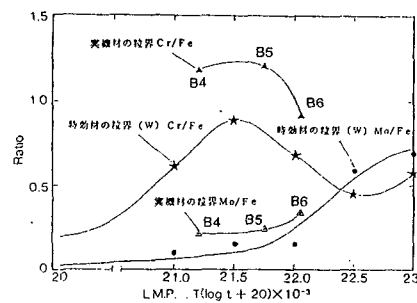


図9 LMP と粒界析出物の組成比の変化

度が0.5mV/secの場合が他の条件より優れており、これを採用した。この測定条件で各種試料を分極すると図11のように180mV付近に一次ピーク  $I_{p1}$ 、250mV付近に二次ピーク  $I_{p2}$  が出現する場合があります。この傾向は熱履歴に依存していることが分かった。さらに特性値  $I_p$  がどのような微視組織変化を検出しているかを明らかにするため実機材と時効材の電解抽出残滓のX線回折、XMA分析および分極計測とSEM観察を組み合わせた in-situ 観察手法を用いて解析した。その結果、本材の析出過程は従来より  $M_{23}C_6$  の析出した後、 $\sigma$  相が析出するとされていたが、本研究では長時間側の実機材と時効材に  $Fe_2Mo$  (Laves 相、または  $\eta$  相と言う) が検出されたが  $\sigma$  相は検出されなかった。このような  $I_p$  およびその溶解電流量  $C$  の変化は、顕微鏡像で得られる析出相分布を画像処理で2値化し面積率  $A_p/A_a$  で整理するそれぞれ1本の直線で表され(図12)、電気化学的特性は析出相分布を反映していることが実証された。

このように、 $M_{23}C_6$  系炭化物の析出から Laves 相析出に至る過程は電気化学的測定で得られる150~300mV で出現する極大電流密度  $I_p$  を代用特性値として用いることにより、定量的かつ迅速・連続的に評価できることを明らかにした。

一方、クリープ強度評価に不可欠な実機管材の履歴温度、すなわち等価時効温度  $T_{eff}$  を推定する目的で、組織パラメータ  $J=t \cdot \exp(-Q_{app}/RT)$  を導入した。この場合、式中の  $Q_{app}$  はクリープ試験から得られた見掛けの活性化エネルギーを採用した。これにより各種供試材の分極計測で得られた代用特性  $I_p$  と組織パラメータ  $J$  との相関は一本の評価基準曲線(図13)で整理することができ、これを用いて  $I_p$  から  $T_{eff}$  を推定できることを提案した。

さらに、時効材の  $I_p$  の最大値(LMP=23, A5材:  $I_{p2}=62.5$ ) を定常クリープ末期を示す限界値  $I_{pc}$  と仮定して図14に示すような  $I_p/I_{pc}-t_a/tr$

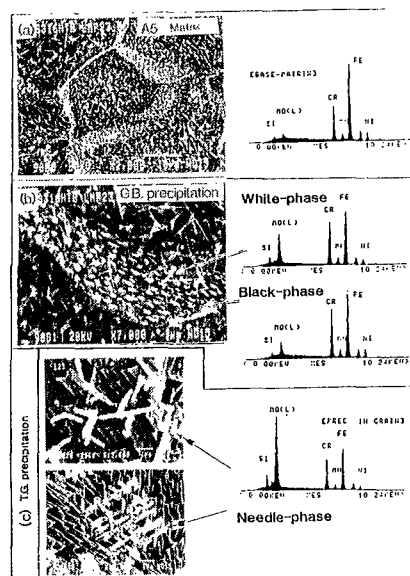


図10 時効材A5試料の微視組織のSEM観察とXMA分析

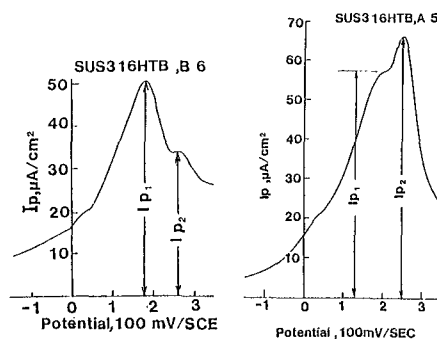


図11 分極計測で現れる  $I_{p1}$  と  $I_{p2}$

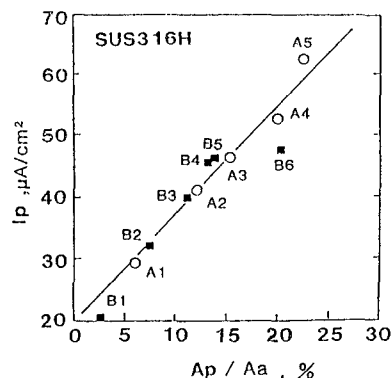


図12  $I_p$  と析出相面積率  $A_p/A_a$  との相関

曲線を求めると973K, 98MPaのクリープ条件下では、 $I_p / I_{pc}$ が0.7を超過するとクリープ破断時間比 $t_a / t_r$ は急激に低下する。この時点は $M_{23}C_6$ の析出がほぼ飽和してLaves相が成長し始める過程に相当しており、Laves相の析出がクリープ強度に大きな影響を及ぼすことを裏付けるものである。このように、本 $I_p$ 評価手法を用いればクリープ特性の変化を予測することが可能である。

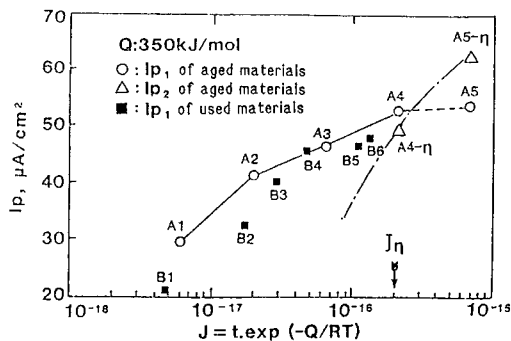


図13 J-I<sub>p</sub>評価線図

#### (5) 現位置計測試験のための携帯型劣化計測システムの開発とその実証(第8章第6節)

この実験研究結果を実用性を検証するため、火力発電プラントなどでの現位置計測を目的とした軽量小型の携帯型分極計測評価システムを開発した(図15)。システムはアクリル樹脂製の電解プローブ、新規に設計試作した携帯型分極計測装置(電池方式)およびデータ処理用ラップトップパソコンから構成されている(図16)。計測条件の設定や計測後の電位-電流曲線データは現位置外(ボイラ炉外)でパソコンと携帯型分極計測装置を接続し、計測装置の内蔵メモリを介して転送・保存するようにした。

また、計測後の電位-電流曲線データは同メモリーに記憶し、現位置外に搬出した後、パソコン画面に表示しプリントできるシステムとした。電極プローブの電解液はOリングを介して管の測定面(6~3 μmダイヤモンド研磨)と接しており、測定面の上下に巻付けたラバーヒータで管表面を20℃に保存する方式とした。

図17は同システムを用いて実機過熱器の現位置計測試験を行った結果の一例である。

試験では管外表面直下の浸炭層の影響を除去するため約500 μm研磨すると $I_p$ は安定した値を示すようになり、この実測平均 $I_p$ 値を評価基準曲線(図18)に外挿すれば $T_{err}$ が得られ、また、

図14からクリープ破断時間比 $t_a / t_r$ が、図19からは靱性低下度 $\Phi_{cv}$ を予測することができる。

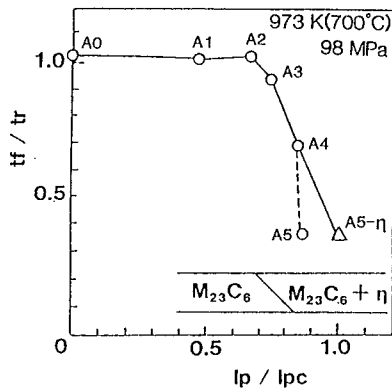


図14 クリープ破断時間比( $t_a / t_r$ )と $I_p / I_{pc}$ との相関

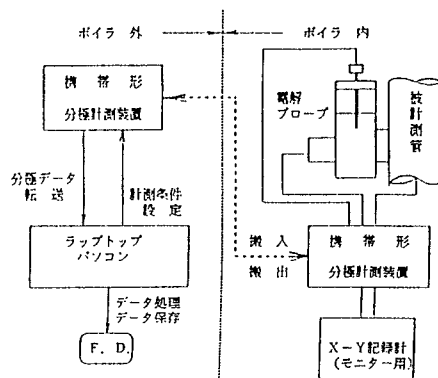


図15 携帯形材質劣化計測システムの構成概念図

図16 現位置計測状況

Figure 1 is a semi-logarithmic plot showing the relationship between the pre-exponential factor  $I_p$  (in  $\mu A/cm^2$ ) on the y-axis and the rate constant  $J$  (in  $t \cdot \exp(-Q/RT)$ ) on the x-axis. The y-axis ranges from 20 to 70, and the x-axis ranges from  $10^{-18}$  to  $10^{-15}$ . Two data points are plotted: No.44 (at  $I_p \approx 44$ ) and No.7 (at  $I_p \approx 34$ ). A curve is fitted to the data, and vertical arrows indicate temperatures of 839K and 861K. The activation energy  $Q$  is 350 kJ/mol. The equation for the curve is  $J = \{1.61 \times 10^{-4} (I_p^4) - 3.09 \times 10^{-3} (I_p^3) - 0.59 (I_p^2) + 25.12 (I_p) - 265.57\} \times 10^{-18}$ .

Figure 1 is a scatter plot with a fitted curve showing the relationship between Current density  $I_P$  (in  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) on the y-axis and Damage ratio  $\phi:cv, \%$  on the x-axis. The y-axis ranges from 10 to 60, and the x-axis ranges from 0 to 100. The plot is labeled "Room temperature". There are two data series: "Aging" represented by open circles and "Used" represented by filled triangles. A smooth curve is fitted to the data points, showing an increasing trend. The "Aging" data points are generally higher than the "Used" data points for a given damage ratio.

Damage ratio $\phi:cv, \%$	Current density $I_P, \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Aging)	Current density $I_P, \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Used)
10	18	-
25	-	33
35	47	-
40	40	47
45	50	-
50	53	43
60	-	48

[illegible]

- 120 -



## 審 査 結 果 の 要 旨

商業用発電プラント多数の機器について高温、長時間使用後の安全性確保は極めて重要な課題である。特にボイラやタービンに用いられている耐熱部材の経年的材質劣化は著しく、その非破壊的診断技術の開発は強く望まれて来ている。本論文では、このような背景を踏まえ、材質劣化の著しいボイラ過熱器管（SUS316 ステンレス鋼）を対象として、電気化学的手法を用いた非破壊劣化診断技術を開発した過程をとりまとめており、全編7章よりなる。

第1章は序論で、本研究の背景、特に経年プラントの設備診断技術開発の緊急性ならびに重要性について述べている。

第2章ではボイラ過熱器管の経年的材質劣化に、さらにクリープならびに高温酸化損傷が重畳した場合の寿命へのかかわり合いについて調べ、寿命推定用の解析モデルを構築する場合の影響因子を明らかにしており、これまでなかった重要な知見が示されている。

第3章では長時間稼働後のボイラ過熱器管を系統的に抜管採取し、クリープ破断試験及びシャルピー衝撃試験など実施し、経年的材質劣化の実態を明らかにしている。さらにこれらの劣化データと同一規格新材料についての人工熱処理材のデータと比較し経年的材質劣化がラーソンミラー時効指数で良く表示できることなど工業上有用なデータを得ている。

第4章は電気化学的手法を応用した経年的組織変化の評価法の提案である。ステンレス鋼劣化材をKOH溶液に浸漬し定電位分極測定を実施することにより、アノード活性溶解電流（ $I_p$ ）がクリープ強度の材質劣化と極めて良く対応すること、さらにこの $I_p$ は粒界析出等の変化に起因するものであることなど、極めて重要な知見を得ている。

第5章では電気化学的分極法による経年的組織変化の検出機構について考察している。つまりアノード活性ピーク電流の意味を分極前後の走査電子顕微鏡像ならびに粒界析出相の化学組織分析などの相関より明らかにし、さらにクリープ強度の経年プロセスを等価時効過程と見なす新しい見方を提案している。

第6章は3章から5章までの成果を踏まえたボイラ内部現位置計測のための携帯型劣化計測システムの開発事例について述べている。携帯型電極プローブならびにジェル化KOH電解質の開発、さらには分極装置の軽量化、小型化がその主な開発課題で、試作装置を用いた現場検証実験についても述べており、将来の発展が期待される成果と言える。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、老朽化したプラントの安全性を診断する上で最も重要な材質の経年劣化判定のための電気化学的手法を利用した新しい非破壊劣化評価技術を完成させたもので、機械工学、特に材料強度学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の論文として合格と認める。